

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18787

(P2004-18787A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004. 1. 22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08F 26/12**  
**C07D 209/80**  
**C07D 209/88**  
**C09K 11/06**  
**H05B 33/14**

F I

C08F 26/12  
C07D 209/80  
C07D 209/88  
C09K 11/06  
H05B 33/14

テーマコード(参考)

3K007  
4C204  
4J100

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-179094 (P2002-179094)

(22) 出願日

平成14年6月19日 (2002. 6. 19)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(72) 発明者 渡辺 宰輔

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72) 発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
真フィルム株式会社内F ターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DB03 FA01  
4C204 BB03 CB24 CB25 DB01 EB01  
FB04 FB07 GB32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルバゾール誘導体、並びにそのポリマー、及びそれを含有する発光素子

## (57) 【要約】

【課題】三重項発光可能な、有機EL素子の青色～青緑色発光を与える発光層中のゲスト材料を提供し、最低励起三重項エネルギーを有し、かつ塗布使用可能な、ポリマー系ホスト材料を提供する。また、塗布製膜可能で、光変換素子、電子写真、サーモクロミック素子、光メモリー素子等に有用な新規カルバゾール誘導体を提供する。

【解決手段】下記一般式(I)で表される化合物。

一般式(I)

## 【化1】

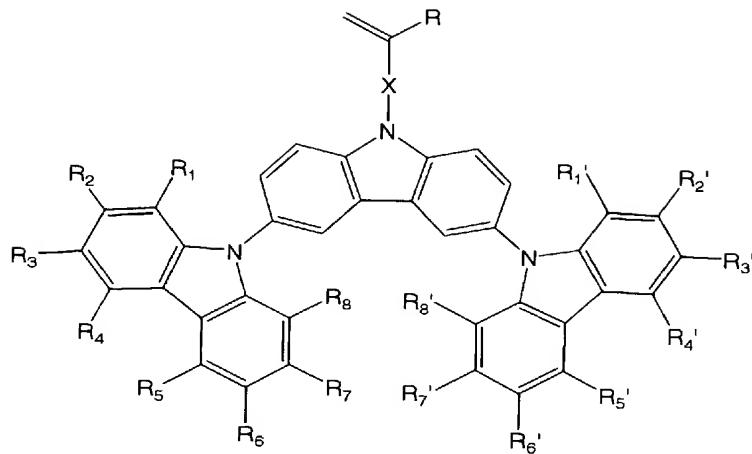
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される化合物。

一般式 (I)

## 【化 1】



10

(一般式 (I) において、R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>', および R<sub>8</sub>' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。)

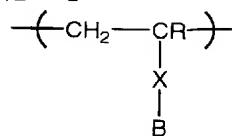
20

## 【請求項 2】

一般式 (II) で表される繰返し単位を有するポリマー。

一般式 (II)

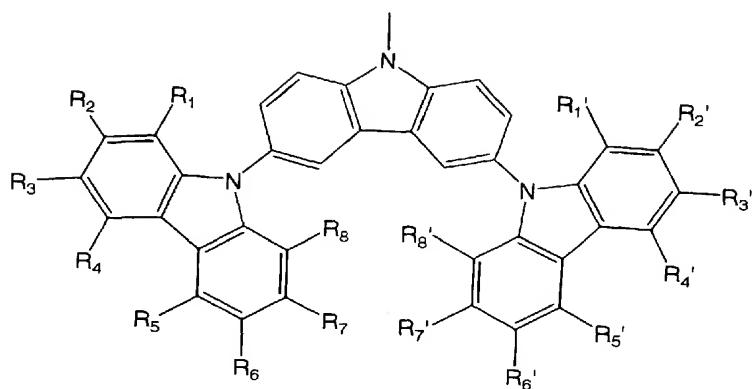
## 【化 2】



30

(一般式 (II) において、Rは水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。Bは、

## 【化 3】



40

である。ここで R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>', および R<sub>8</sub>' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

## 【請求項 3】

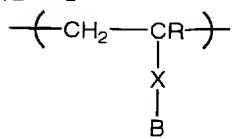
一対の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なく

50

とも一層が下記一般式（II）で表される繰返し単位を有するポリマーを含む発光素子。

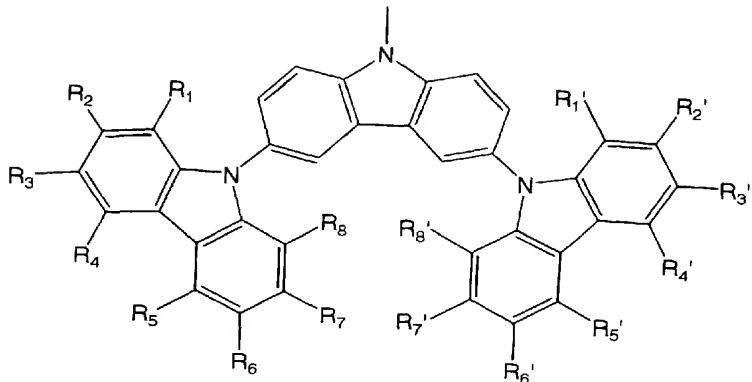
一般式（II）

【化4】



（一般式（II）において、Rは水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。Bは、

【化5】



10

20

である。ここでR<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub>，R<sub>6</sub>，R<sub>7</sub>，R<sub>8</sub>，R<sub>1'</sub>，R<sub>2'</sub>，R<sub>3'</sub>，R<sub>4'</sub>，R<sub>5'</sub>，R<sub>6'</sub>，R<sub>7'</sub>およびR<sub>8'</sub>は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルバゾール誘導体、及びそのポリマー、並びにそれを含有する発光素子に関し、特に有機電界発光（EL）素子に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

有機電界発光素子用ホスト材料として、高いT<sub>1</sub>を有する理想的な低分子ホスト材料は種種存在する。これらを発光素子の製造に用いる場合、真空蒸着の必要がある。したがって、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布可能なポリマータイプのホスト材料が望ましい。

【0003】

40

現在知られているホストポリマーは、膜状に塗布するとT<sub>1</sub>が大幅に低下して、発光効率も低下する。特開2002-47271及び特開2002-124389号公報には、カルバゾール系重合体中のカルバゾール基にジアリールアミンを有するビス（ジアリールアミン）カルバゾール誘導体が開示されている。塗布可能で高効率な短波発光可能なホストポリマーは見出されておらず、開発がのぞまれていた。

【0004】

40

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、三重項発光可能な、有機EL素子の青色～青緑色発光を与える発光層中のゲスト材料の提供にある。本発明の第二の目的は、最低励起三重項エネルギーを有し、かつ塗布使用可能な、ポリマー系ホスト材料を提供にある。本発明の第三の目的は、塗布製膜可能で、光変換素子、電子写真、サーモクロミック素子、光メモリー素子等に有用な新規カルバゾール誘導体を提供にある。

【0005】

50

【課題を解決するための手段】

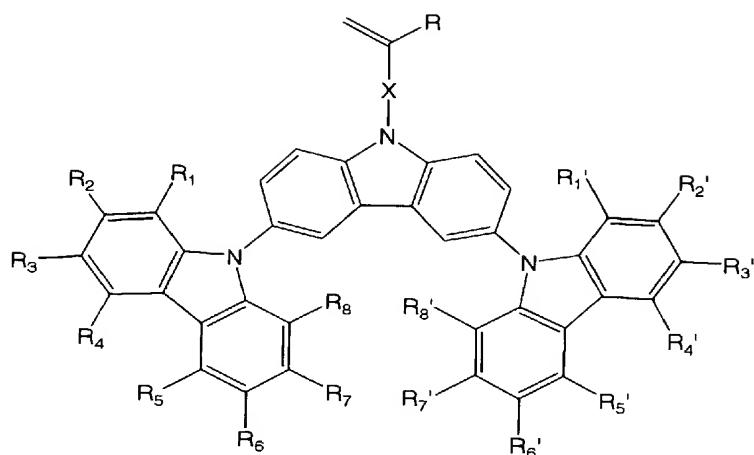
上記の課題は下記の手段によって達成される。

(1) 下記一般式 (I) で表される化合物。

一般式 (I)

【0 0 0 6】

【化 6】



10

20

30

【0 0 0 7】

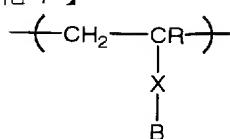
(一般式 (I) において、R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>' および R<sub>8</sub>' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。)

(2) 一般式 (II) で表される繰返し単位を有するポリマー。

一般式 (II)

【0 0 0 8】

【化 7】

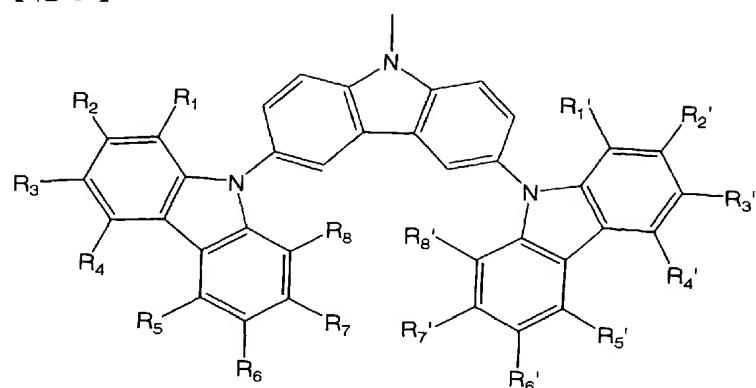


【0 0 0 9】

(一般式 (II) において、Rは水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。Bは、

【0 0 1 0】

【化 8】



40

【0 0 1 1】

である。ここで R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R

50

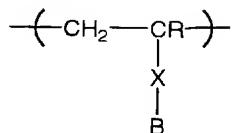
$R_3$  ,  $R_4$  ,  $R_5$  ,  $R_6$  ,  $R_7$  , および  $R_8$  , は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

(3) 一対の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なくとも一層が下記一般式(I)で表される繰返し単位を有するポリマーを含む発光素子。

### 一般式 (I I)

[ 0 0 1 2 ]

【化 9】



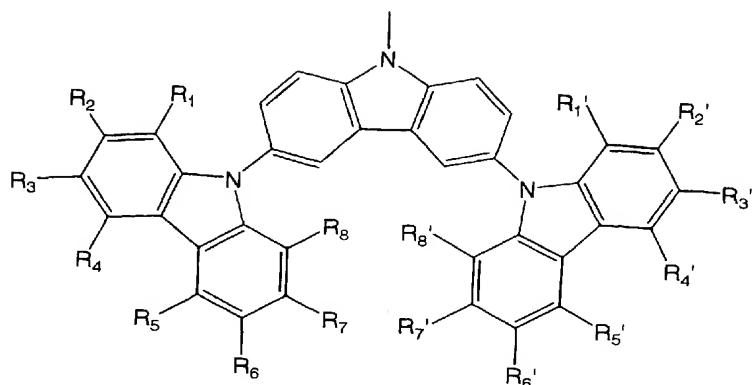
10

[ 0 0 1 3 ]

（一般式（I I）において、Rは水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。Bは、

〔 0 0 1 4 〕

【化 1 0】



20

[ 0 0 1 5 ]

である。ここで  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_7'$  および  $R_8'$  は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。)

〔 0 0 1 6 〕

### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(カルバゾール誘導体)

本発明は第一に下記一般式(I)で表される化合物である。この化合物は上記の一般式(II)で表わされる繰返し単位を有する重合体の合成に用いられる单量体である。

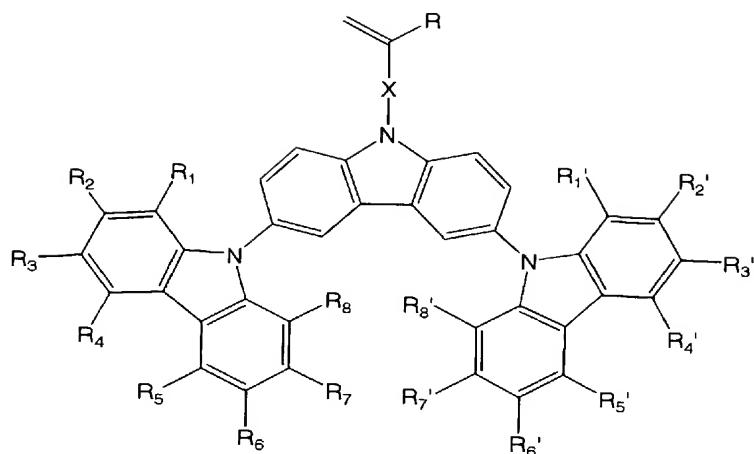
### 一般式 (I)

[ 0 0 1 7 ]

【化 1-1】

40

18 - 1



10

## 【0018】

一般式(I)において、R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>'およびR<sub>8</sub>'は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表し、Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>'およびR<sub>8</sub>'で表される置換基としては、下記の一価の置換基が挙げられる。

20

## 【0019】

## (一価の置換基)

アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、iso-ブロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテン基、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばブロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、

30

## 【0020】

アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数3～16、特に好ましくは炭素数4～12であり、例えばピリジノオキシ、ピリミジノオキシ、ピリダジノオキシ、ベンズイミダゾリルオキシなどが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～20であり、例えばトリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、

40

## 【0021】

50

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、

10

20

30

40

50

## 【0022】

スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数4～12であり、例えばピリジノチオ、ピリミジオチオ、ピリダジノチオ、ベンズイミダゾリルチオ、チアジアゾリルチオなどが挙げられる。）、

## 【0023】

スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシリルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは3～30、特に好ましくは3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

## 【0024】

Rとして好ましくは水素原子もしくはメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

## 【0025】

R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> , R<sub>7</sub> , R<sub>8</sub> , R<sub>1</sub>' , R<sub>2</sub>' , R<sub>4</sub>' , R<sub>5</sub>' , R<sub>7</sub>' および R<sub>8</sub>' として好ましくはアルキル基もしくは水素原子であり、特に好ましくは水素原子である。

## 【0026】

R<sub>3</sub> , R<sub>6</sub> , R<sub>3</sub>' , および R<sub>6</sub>' として好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基もしくはヘテロ環基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基もしくはヘテロ環基であり、特に好ましくは水素原子である。

10

## 【0027】

Xで表されるの二価の有機基としては、例えばアルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチレン基（-CH<sub>2</sub>-）、エチレン基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）、トリメチレン基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）などが挙げられる。）、アリーレン基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニレン基（-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-）、ナフチレン基（-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-）などが挙げられる。）、オキシアルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばオキシメチレン基（-OCH<sub>2</sub>-）、オキシエチレン基（-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）などが挙げられる。）、オキシアリーレン基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばオキシフェニレン基（-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-）、オキシナフチレン基（-OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-）などが挙げられる。）、オキシカルボニル基（-COO-）、イミノカルボニル基（-CONH-）、ウレイレン基（-NHCONH-）などが挙げられる。これらの二価の有機基は更に上記の置換基で置換されてもよい。

20

## 【0028】

Xとして好ましくは、単結合、メチレン基もしくはフェニレン基であり、特に好ましくは単結合である。

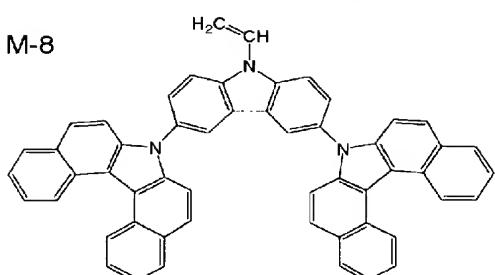
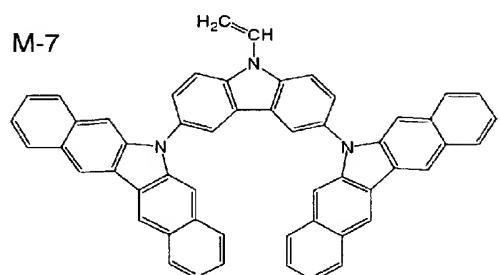
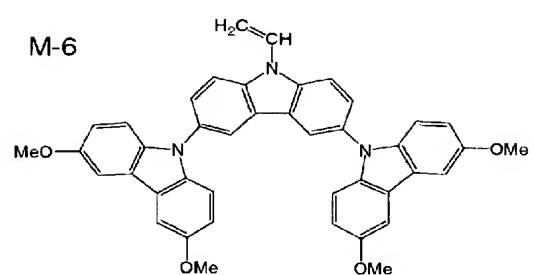
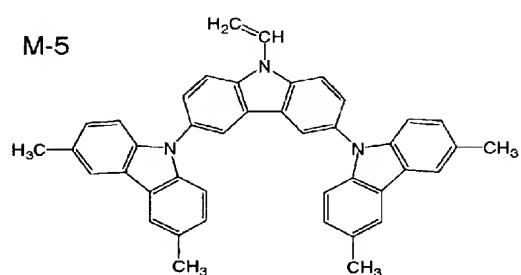
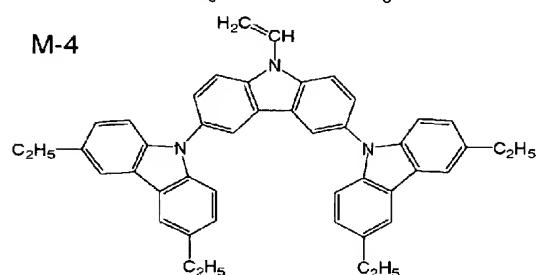
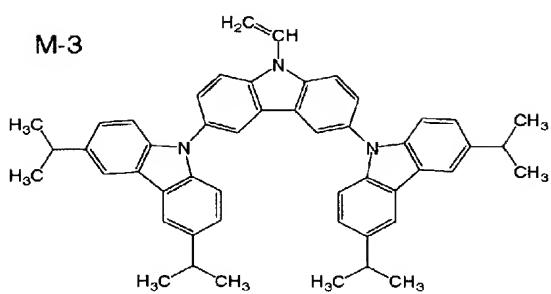
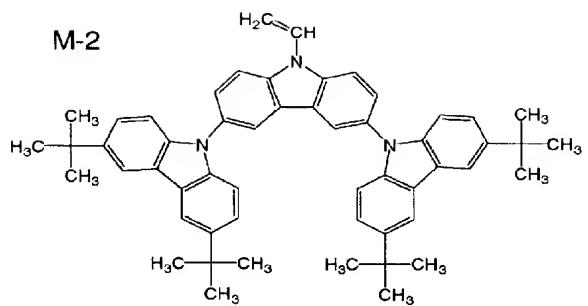
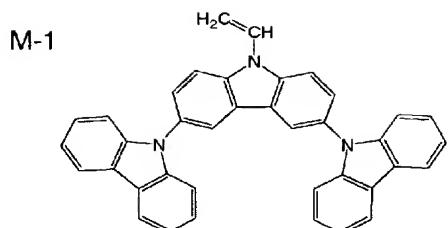
## 【0029】

以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

30

## 【0030】

## 【化12】



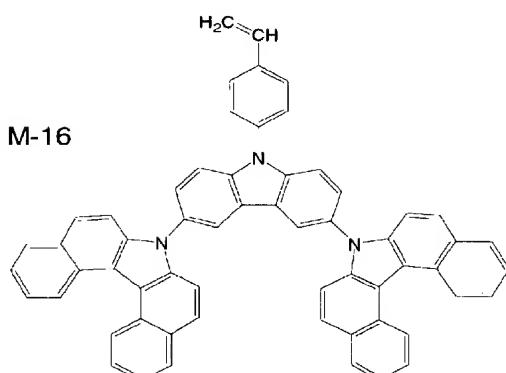
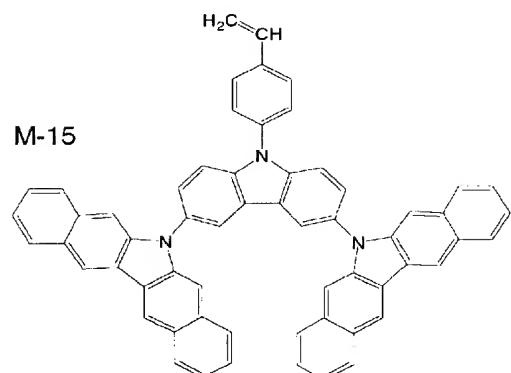
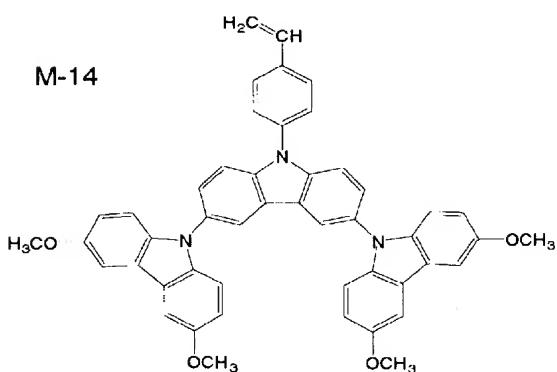
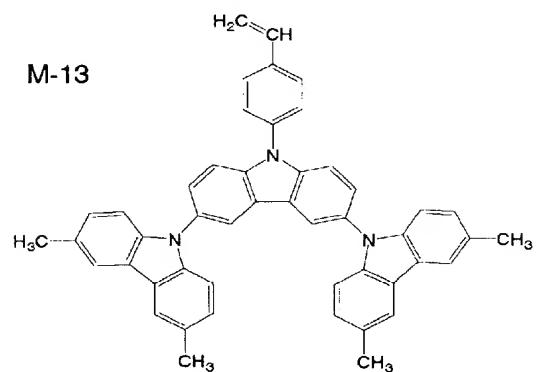
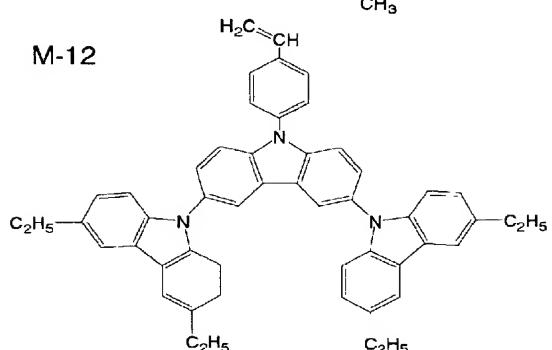
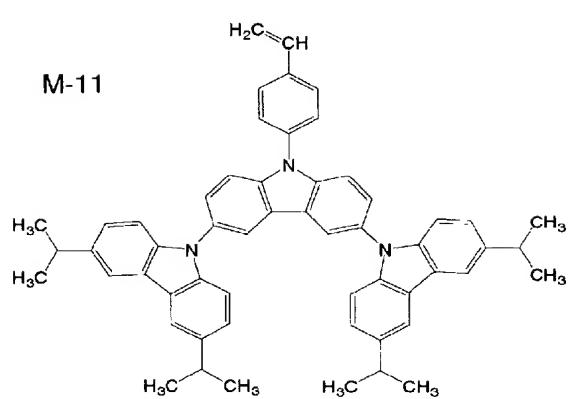
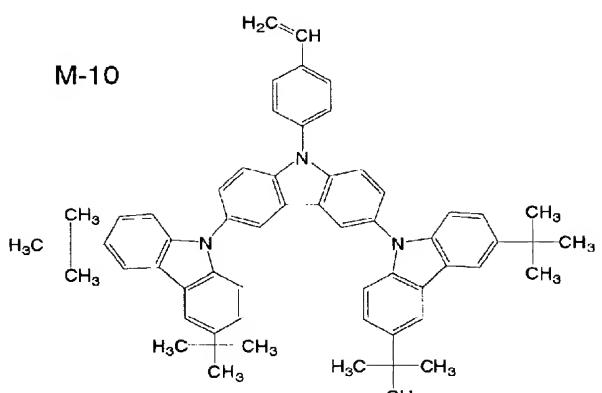
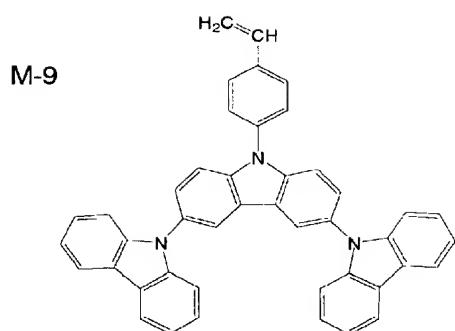
10

20

30

【0 0 3 1】

【化 1 3】



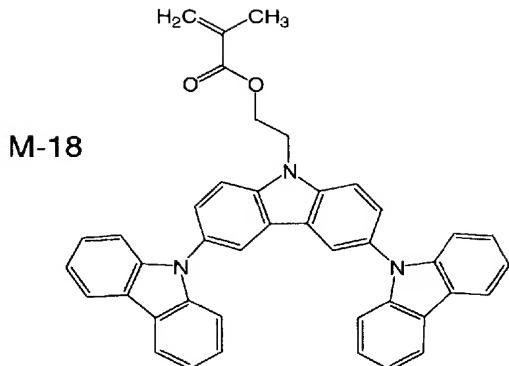
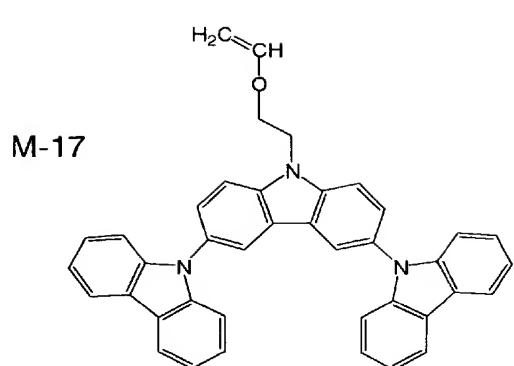
【0 0 3 2】  
【化 1 4】

10

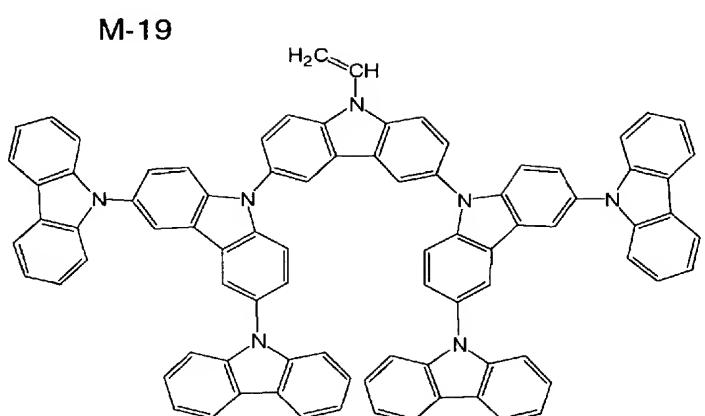
20

30

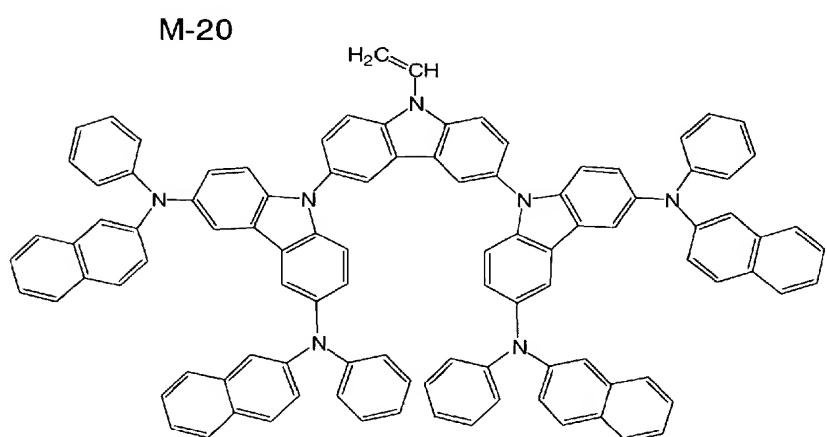
40



10



20



30

40

## 【0033】

次に本発明における一般式(I)で表されるカルバゾール誘導体の合成例の一部を以下に示す。なお、原料となる3,6-ジブロモカルバゾール(アルドリッヂ社製)とカルバゾールは市販品を入手可能であり、置換カルバゾールは、置換フェニルヒドラジン塩酸塩と置換シクロヘキサンノンによって合成可能である(『精密有機合成』南江堂刊 p 339-340、L. F. Tieze, Th. Eicher著、高野、小笠原訳)。またN-ビニル化は、Synthesis Communication 2000, 30, 3341を参考にして、合成できる。

## 【0034】

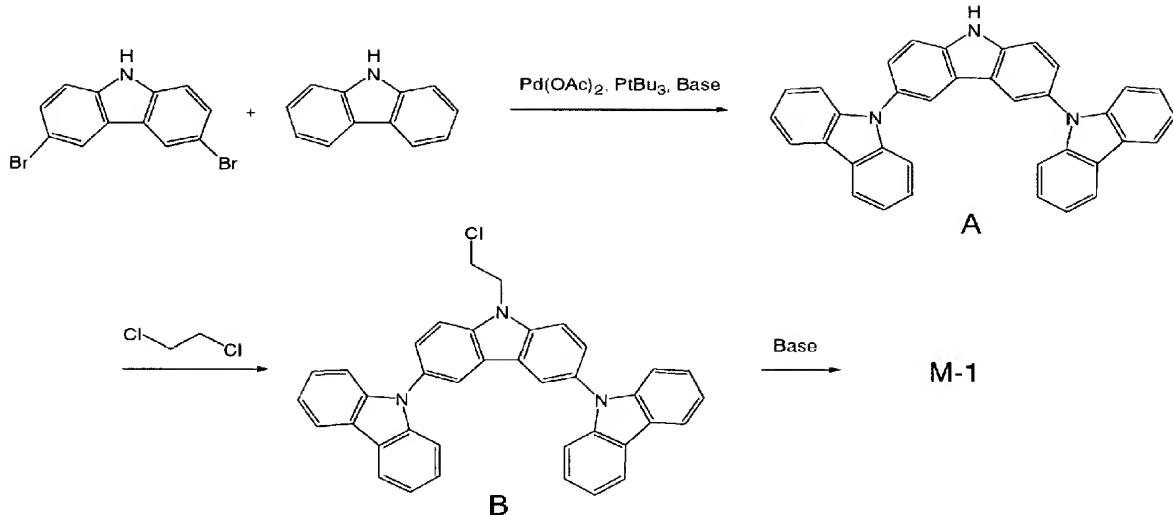
50

## 合成例 1

## 例示化合物 M-1 の合成

【0035】

【化15】



10

20

30

40

【0036】

## 中間体 A の合成

窒素置換されたナスフラスコ中のオルトキシレン 100 mL 中に、3, 6-ジプロモカルバゾール 35.0 g、カルバゾール 36.1 g、酢酸パラジウム 1.3 g、トリスター・シャリーブチルホスフィン 4.3 mL、炭酸ルビジウム 150.0 g を仕込み、120 °C で 8 時間反応させる。生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶することで、白色固体 A を 5.2 g 得る。収率 10%。

## 中間体 B の合成

上記で合成される A 4.8 g を 1, 2-ジクロロエタン 28 mL に溶解させ、水酸化カリウム 4.4 g、炭酸カリウム 3.5 g、テトラブチルアンモニウムプロマイド 0.3 g を仕込み、60 から 70 °C で、6 時間攪拌する。内容物を吸引ろ過し、ろ液に塩化メチレン 60 mL と脱イオン水 5 mL を加え、分液抽出する。得られた有機層を硫酸マグネシウム 乾燥し、溶媒を蒸発させ減圧濃縮する。この濃縮液をカラムクロマトグラフィーに付し、白色固体 B 1.6 g を得る。収率 30%。

【0037】

## M-1 の合成

上記で合成される B 1.6 g を、イソプロピルアルコール 20 mL、水酸化カリウム 11.0 g、ヒドロキノン 0.01 g を溶解させた中に加え、還流を 6 時間行う。イソプロピルアルコールを蒸発させて濃縮し、塩化メチレン / 水で抽出する。有機層を硫酸マグネシウム 乾燥し、減圧濃縮する。得られた固体を熱メタノールで再結晶すると、白色結晶 M-1 を 0.9 g 得る。収率 60%。

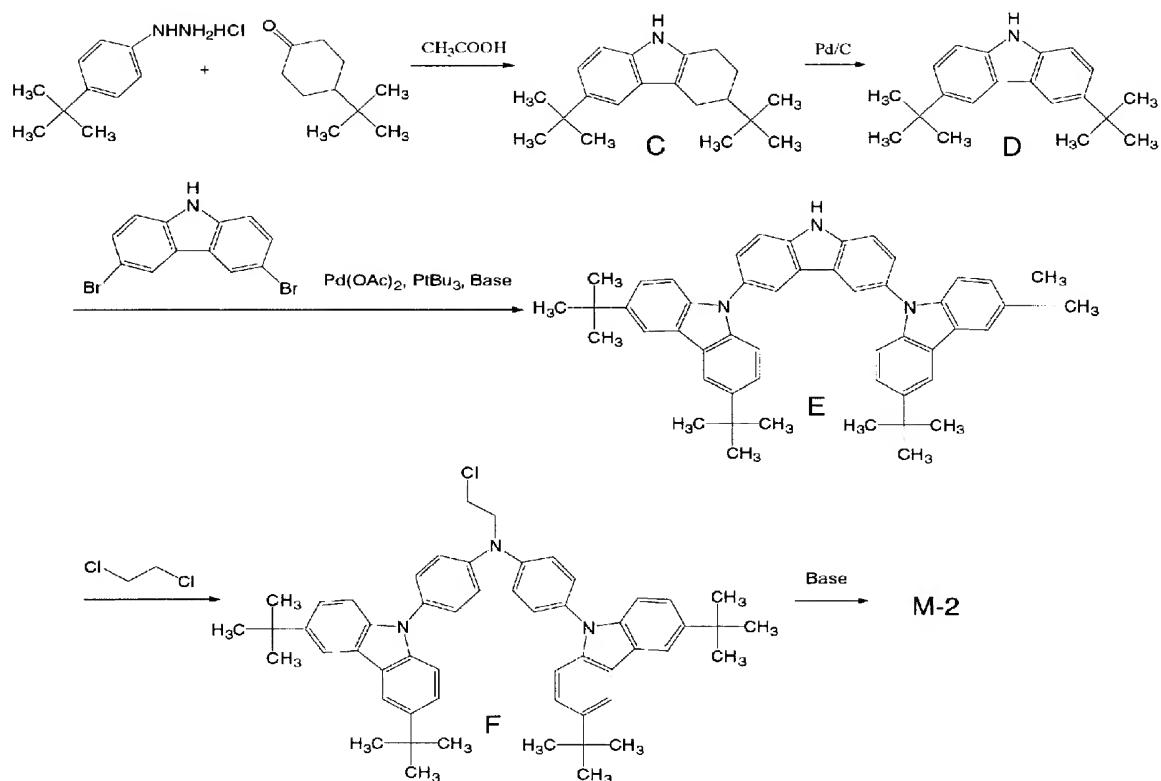
【0038】

## 合成例 2

## 例示化合物 M-2 の合成

【0039】

【化16】



10

20

30

40

## 【0040】

## 中間体Cの合成

4-ターシャリーブチルフェニルヒドラジン塩酸塩6.8. 2 g を酢酸800mL中に溶かし、130から140℃で加熱攪拌下、4-ターシャリーブチルシクロヘキサン5.6. 4 g を酢酸80mLに溶かした溶液を滴下する。1時間還流し、水400mLを添加する。得られた白色固体を吸引ろ過、エタノール洗浄、真空乾燥し、白色固体C38. 3 g を得る。

## 【0041】

## 中間体Dの合成

上記で得られるCをメシチレン450mLに溶かし、10%パラジウムカーボン5. 1 g を加え、還流を6時間行う。反応混合物をセライトろ過し、酢酸エチルで洗浄する。得られたろ液の溶媒を蒸発させて濃縮処理し、塩化メチレン/ヘキサンで再結晶すると、白色針状結晶D29. 3 g を得る。二段階の収率31%。

## 【0042】

## M-2の合成

以後3段階の反応を合成例1と同様に行い、白色結晶M-2を得る。

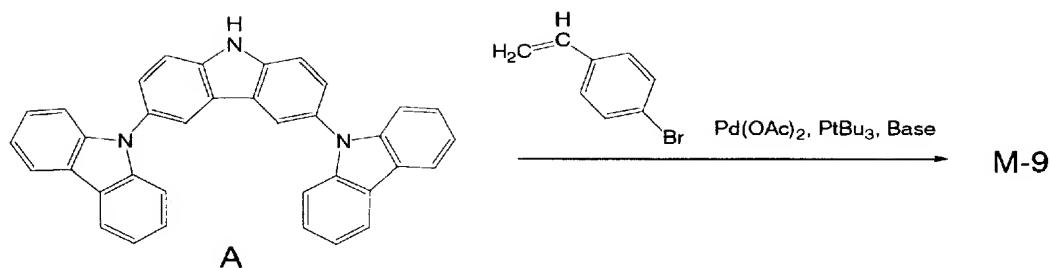
## 【0043】

## 合成例3

## 例示化合物M-9の合成

## 【0044】

## 【化17】



## 【0045】

10

窒素置換されたナスフラスコ中のオルトキシレン 20 mL 中に、4-ブロモスチレン 1.8 g、合成例 1 で得られる A 5.5 g、酢酸パラジウム 23 mg、トリスター・シャリーブチルホスフィン 61 mg、炭酸ルビジウム 6.9 g、2,6-ジターシャリーブチルフェノール 10 mg を仕込み、120 ~ 130 °C で 7 時間反応させる。生成物を酢酸エチル抽出、食塩水洗浄、硫酸マグネシウム乾燥、反応溶媒を蒸発させ濃縮する。得られた液体をカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶することで、白色固体 M-9 を 1.3 g 得る。収率 20 %。

## 【0046】

20

(カルバゾール誘導体ポリマー)

本発明は第 2 に、一般式 (I) で表わされるカルバゾール誘導体のうち、少なくとも一種類を含むカルバゾール誘導体を重合して得られるポリマーである。本明細書において、カルバゾール誘導体ポリマーを本発明のポリマーと称する。

## 【0047】

30

本発明のポリマーは、一般式 (I) で表される化合物 (モノマー) のうち一種類を構成成分とする単独重合体、もしくは一般式 (I) で表される化合物 (モノマー) のうち二種類以上を構成成分とする共重合体、及び一般式 (I) で表される化合物 (モノマー) の少なくとも一種類の構成成分と、一般式 (I) で表されるモノマー以外のモノマーからの構成成分とから構成される共重合体である。共重合体の場合、ランダム共重合体もしくはブロック共重合体のいずれでもよい。

## 【0048】

40

本発明のポリマーは上述のように、一般式 (I) で表されるモノマーからの構成成分、すなわち前記一般式 (II) で表わされる繰返し単位と、それ以外のモノマーからの構成成分である繰返し単位とを有するコポリマーであってもよい。このコポリマーにおいては、上記 2 種の繰返し単位の合計に対し、一般式 (II) で表される繰返し単位の割合は、好みしくは 50 モル % 以上であり、より好みしくは 70 モル % 以上であり、特に好みしくは 80 モル % 以上である。

## 【0049】

前記一般式 (I) で表されるモノマー以外のモノマーとしては、個々のビニルモノマーが使用可能である。このモノマーは単独で使用しても複数併用してもよい。その具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、それらに各種官能基を連結したモノマー等が挙げられる。以下に各種官能基 (発光機能、正孔輸送能、電子輸送能を示す各骨格) を有するビニルモノマーについて説明する。

## 【0050】

50

発光機能を示す骨格として、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ピレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディンの各官能基が挙げられる。これらのうち、クマリン、ペリレン、ピ

レンが好ましく、ペリレン、ピレンがより好ましく、ピレンがさらに好ましい。

【0051】

正孔輸送能を示す骨格として、例えばカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリンの各官能基が挙げられる。これらのうち、カルバゾール、アリールアミン、芳香族第三級アミン化合物が好ましく、カルバゾール、芳香族第三級アミン化合物がより好ましく、芳香族第三級アミン化合物がさらに好ましい。

10

【0052】

電子輸送能を示す骨格として、例えばトリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン、フタロシアニン）の各官能基が挙げられる。これらのうち、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾールが好ましく、オキサゾール、オキサジアゾールがより好ましく、オキサジアゾールがさらに好ましい。

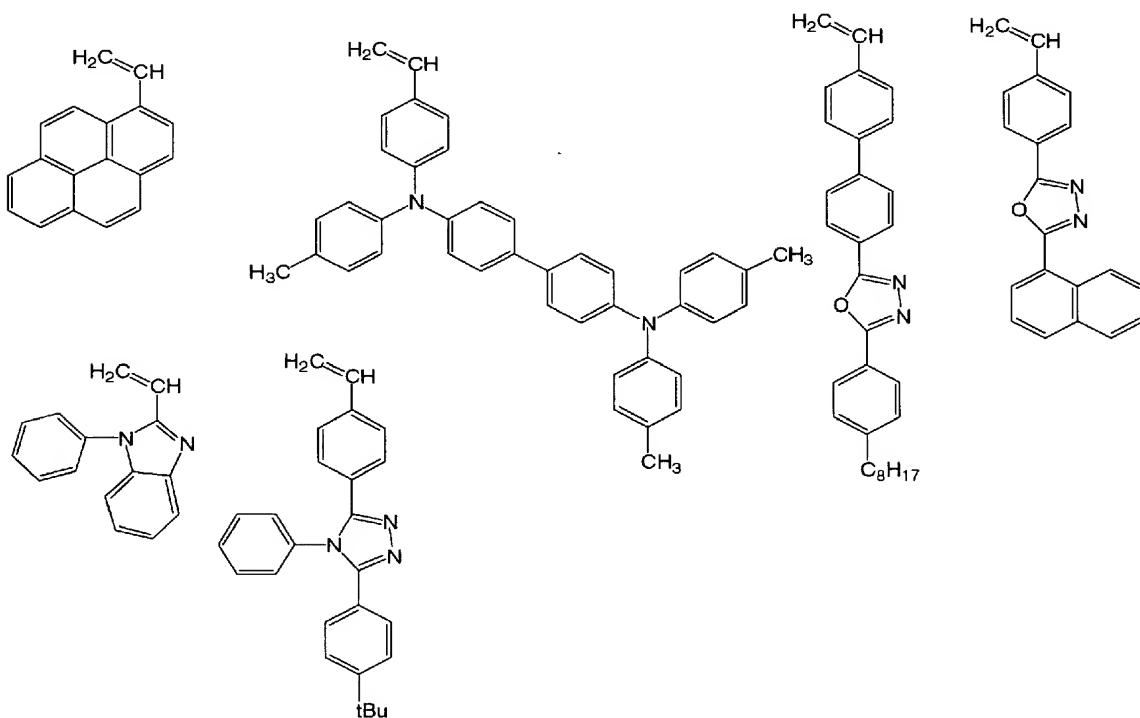
【0053】

さらに各種官能基（発光機能、正孔輸送能、電子輸送能を示す各骨格）を有するビニルモノマーのうち、具体的には以下の構造が特に好ましい。

20

【0054】

【化18】



30

40

【0055】

なお、重合に用いるカルバゾール誘導体モノマーの純度は、10～99.99質量%とされ、好ましくは50～99.99質量%、さらに好ましくは70～99.99質量%であり、一般式（1）で表されるビス（カルバゾリル）カルバゾール誘導体モノマー以外の化合物が含まれていても、重合反応は進行する。

【0056】

本発明のポリマーの重合方法は、特に制限はなく、ラジカル重合、カチオン重合、リビングカチオン重合、アニオン重合、リビングアニオン重合、配位重合等一般的な手法が用い

50

られるが、好ましくはラジカル重合、カチオン重合、リビングカチオン重合を用いる。これらの各重合方法で、反応温度、反応溶媒、反応時間、反応開始剤等のファクターを変えることで、任意に目的のポリマーを得ることができる。

【0057】

本発明のポリマーの分子量は、重合方法および条件によって異なってくるが、重量平均分子量は、1000以上5000000以下が好ましく、2000以上2000000以下であることがより好ましく、さらに好ましくは3000以上1000000以下である。数平均分子量は、500以上2000000以下が好ましく、1000以上1000000であることがより好ましく、さらに好ましくは2000以上500000以下である。重量平均分子量／数平均分子量は、1から20の間であり、好ましくは1から15の間であり、さらに好ましくは1から10の間である。

10

【0058】

本発明のポリマーのタクチシティーは、重合方法および条件によって異なってくるが、シンジオタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチック／アイソタクチック混合、アタクチックのいずれもとりうる。

【0059】

本発明のポリマーの末端基は、特に限定されないが、リビング重合において修飾することができる。

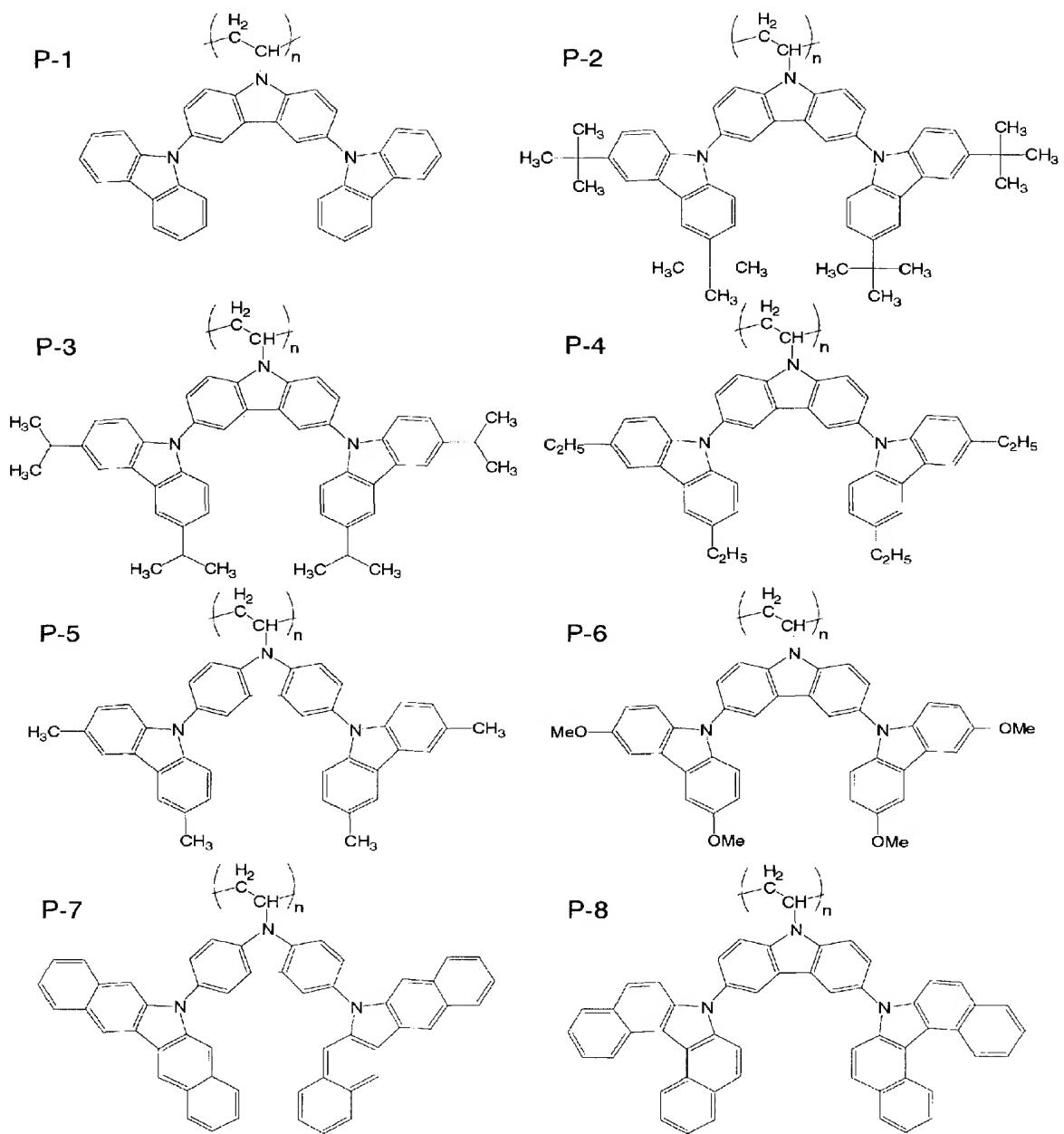
【0060】

以下に、本発明のポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお式中、nは分子量に相応した整数を表し、末端部位は省略してある。

20

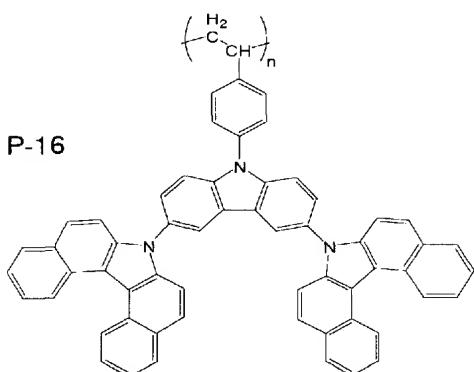
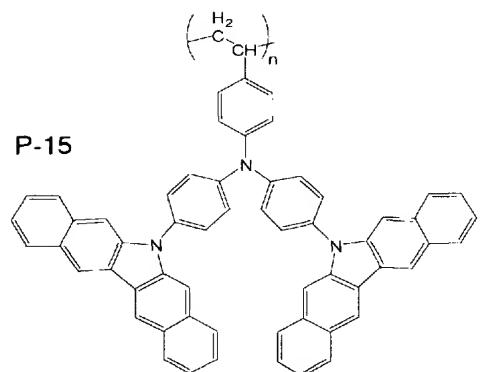
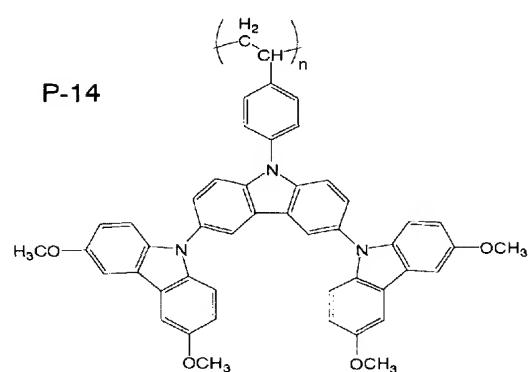
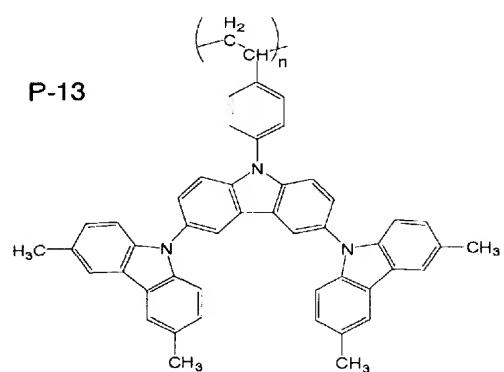
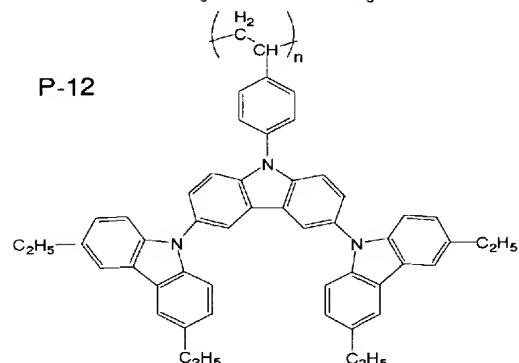
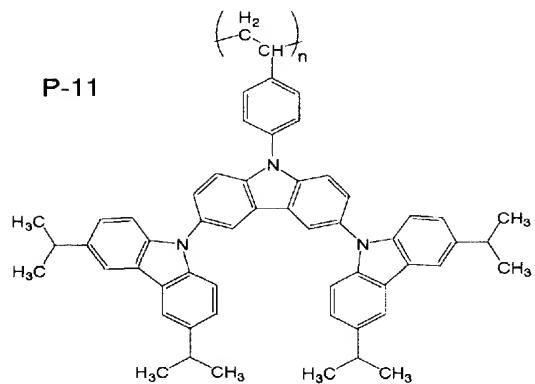
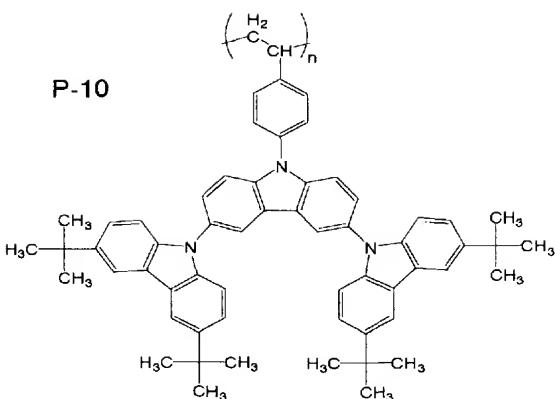
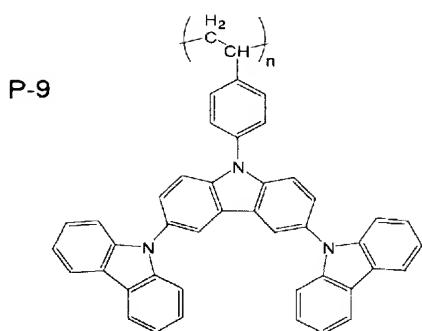
【0061】

【化19】



【0 0 6 2】

【化 2 0】



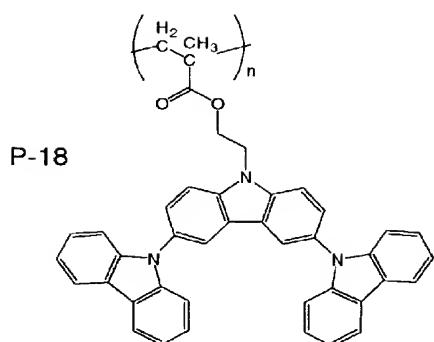
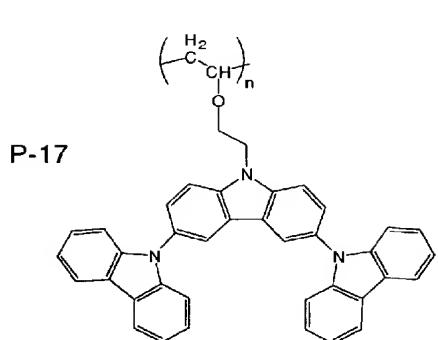
10

20

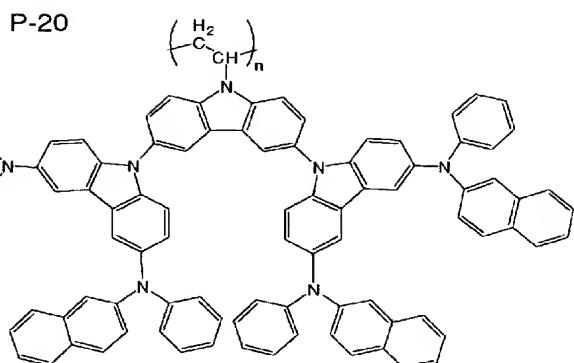
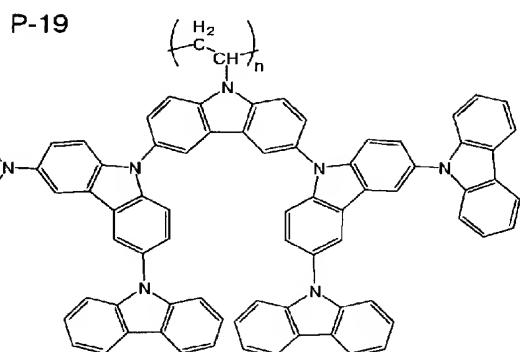
30

40

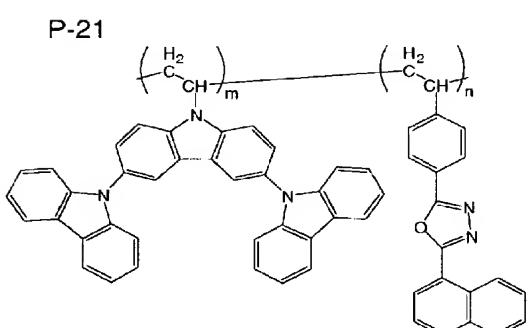
【0 0 6 3】  
【化 2 1】



10



20



m : n = 8 5 : 1 5 (モル比)

30

40

## 【0064】

次に本発明のポリマーの合成例の一部を以下に示す。

## 【0065】

## 合成例4

## 例示化合物P-1の製造

M-1 650 mgとアゾビスイソブチロニトリル 1.0 mgをトルエン 3 mLに溶解させ、70-80°Cで6時間反応させる。反応混合物をメタノール 200 mLに注ぎ、白色固体を再沈殿する。この白色固体をトルエンに溶解させ、ろ過し、メタノール中に注いで再沈殿する。このトルエン/メタノール再沈殿をさらに一回行い、得られた白色固体を7

50

0-80°Cで真空乾燥する。白色固体P-1を500mg得る。ゲルパーキエイションクロマトグラフィーにより、得られたポリマーの重量平均分子量( $M_w$ )は15000、数平均分子量( $M_n$ )は45000となる。

## 【0066】

## 合成例5

## 例示化合物P-2の製造

M-2を原料に、重合反応を合成例4と同様に行い、P-2を得る。

## 【0067】

## 合成例6

## 例示化合物P-9の製造

M-9を原料に、重合反応を合成例4と同様に行い、P-9を得る。

## 【0068】

## (発光素子)

本発明は第三に、一対の電極間に発光層又は発光層を含む複数の有機層を有する発光素子であって、少なくとも一層が本発明のポリマーを含むことを特徴とする発光素子(本明細書では、本発明の発光素子と定義する)である。

## 【0069】

本発明の発光素子は、本発明の前記ポリマーを利用する素子を利用する点以外は、通常の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態と同様に実施できる。代表的な発光素子として有機EL素子を挙げることができる。次にこれについて詳述する。

## 【0070】

有機EL素子として用いる場合、本発明の前記のポリマーは、ホール注入材料、ホール輸送材料、発光層材料、電子輸送材料および電子注入材料のいずれとしても使用できるが、好ましく発光層材料、ホール輸送材料およびホール注入材料、さらに好ましくは発光層材料、特に好ましくは発光層材料中のホスト材料として好適に使用できる。

## 【0071】

本発明のポリマーは、単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は、低分子有機材料であっても高分子材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合し、積層して使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。

## 【0072】

本発明のポリマーを含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、電子写真法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点からコーティング法がより好ましい。

## 【0073】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

## 【0074】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、

10

20

30

40

50

導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。

【0075】

陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0076】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。

10

【0077】

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

20

【0078】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ上類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウムーカリウム合金またはそれらの混合金属、リチウムーアルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウムーアルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。

30

【0079】

陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。

40

【0080】

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0081】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものであっても良い。好ましくは遷移金属錯体、更に好ましくはオルトメタル化金属錯体を含有するものであるが、他の発光材料を併用して用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、ス

50

チリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物およびこれらの誘導体、8-キノリノールの金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。

#### 【0082】

発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、より好ましくは  $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  である。

10

#### 【0083】

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンドルコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

20

#### 【0084】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物及びこれらの誘導体、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、カーボン膜等が挙げられる。

20

#### 【0085】

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、より好ましくは  $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  である。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

#### 【0086】

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドルコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

40

#### 【0087】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびこ

50

これらの誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。

[ 0 0 8 8 ]

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、より好ましくは  $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  である。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の 1 種または 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[ 0 0 8 9 ]

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンドルコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

[ 0 0 9 0 ]

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

[ 0 0 9 1 ]

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法を適用できる。

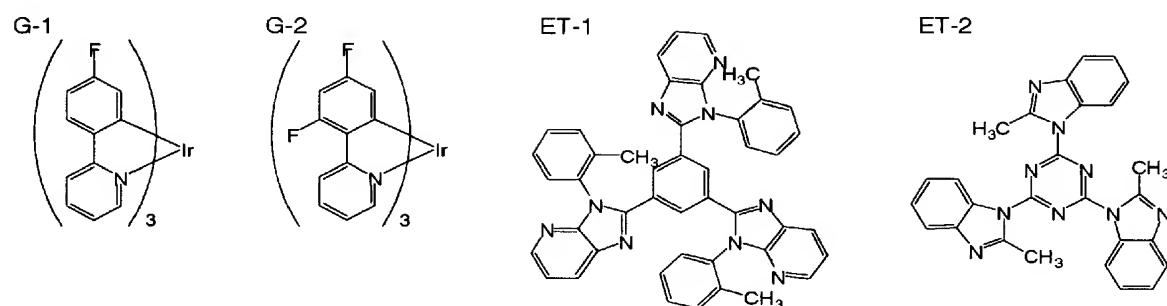
[ 0 0 9 2 ]

### 【実施例】

以下に本発明の実施例および比較例を例示して説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお以下の発光層ホスト G-1 および G-2 と電子輸送材料 E T-1 および E T-2 は、特開 2002-100476 を参照して合成できる。

[ 0 0 9 3 ]

【化 2 2】



[ 0 0 9 4 ]

### 案 例 1

25 mm × 25 mm × 0.7 mm のガラス基板上に ITO を 150 nm の厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とする。この透明支持基板をエッチング、洗浄する。この ITO ガラス基板上に、ホール輸送層の Baytron P（商品名、PEDOT-PSS 溶液（ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体）／バイエル社製）をスピンドルコートした後、100 °C で 1 時間真空乾燥する（膜厚約 50 nm）。本発明の発光層ホスト化合物 P-1 20 mg、発光層ゲスト化合物 G-1（上記構造）1 mg 及び電子輸送材料 ET-1（上記構造）6 mg、を 1,2-ジクロロエタン 2.5 g に溶解し、洗浄した基板上にスピンドルコートする（膜厚約 170 nm）。さらに LiF を膜厚約 1 nm を順に  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa の真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターニングしたマスク（発光面積が 5 nm × 4 nm となるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約 200 nm 蒸着して素子を作製する。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止する。

10

## 【0095】

## 実施例 2

実施例 1 の素子において、本発明の発光層ホスト化合物 P-1 の代わりに本発明の発光層ホスト化合物 P-2 を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製する。

## 【0096】

## 実施例 3

実施例 1 の素子において、本発明の発光層ホスト化合物 P-1 の代わりに本発明の発光層ホスト化合物 P-9 を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製する。

20

## 【0097】

## 実施例 4

実施例 1 の素子において、発光層ゲスト化合物 G-1 の代わりに発光層ゲスト化合物 G-2（上記構造）を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製する。

## 【0098】

## 実施例 5

実施例 4 の素子において、本発明の発光層ホスト化合物 P-1 の代わりに本発明の発光層ホスト化合物 P-9 を用いた以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製する。

30

## 【0099】

## 比較例 1

比較化合物ポリビニルカルバゾール（PVK）の合成：合成例 4 において、出発原料 M-1 をビニルカルバゾールに代えた以外は合成例 4 と全く同様にして重合させ、PVK を得る。実施例 1 の素子において、本発明の発光層ホスト化合物 P-1 の代わりに上記 PVK を用いて実施例 1 と同様に素子を作製する。

## 【0100】

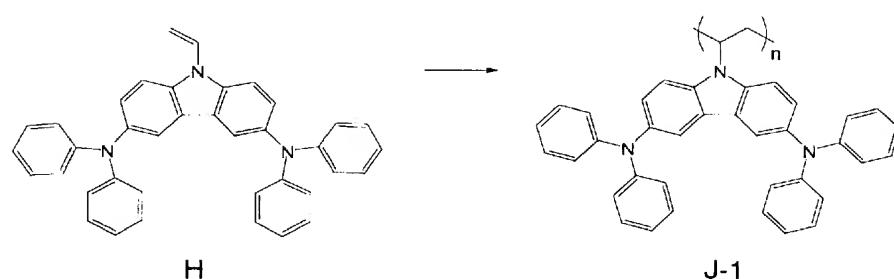
## 比較例 2

比較化合物 J-1 の合成：合成例 1 において、出発原料のカルバゾールをジフェニルアミンに代えた以外は合成例 1 と全く同様にしてモノマー H を合成する。これを M-1 の代わりに用いた以外は合成例 4 と全く同様に重合させ、J-1 を得る。

40

## 【0101】

## 【化 23】



50

## 【0102】

実施例1の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに比較化合物J-1を用いた以外は実施例1と全く同様にして素子を作製する。

## 【0103】

比較例3

比較例1の素子において、本発明の発光層ゲスト化合物G-1の代わりに上記G-2を用いた以外は比較例1と全く同様にして素子を作製する。

## 【0104】

比較例4

比較例2の素子において、本発明の発光層ゲスト化合物G-1の代わりに上記G-2を用いた以外は比較例2と全く同様にして素子を作製する。 10

## 【0105】

実施例6

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とする。この透明支持基板をエッチング、洗浄した。このITOガラス基板上に、ホール輸送層のBaytron P（PEDOT-PSS溶液（ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体）/バイエル社製）をスピンドルコートした後、100°Cで1時間真空乾燥する（膜厚約50nm）。この上に本発明の発光層ホスト化合物P-1 20mgと発光層ゲスト化合物G-2（上記構造）1mgを1,2ジクロロメタン3mLに溶解した溶液をスピンドルコートする（膜厚約70nm）。次いで、電子輸送材料（ET-2、上記構造）を蒸着する（膜厚約70nm）。さらにLiFを膜厚約1nmを順に10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターニングしたマスク（発光面積が5nm×4nmとなるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約200nm蒸着して素子を作製する。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止する。 20

## 【0106】

実施例7

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-2を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。 30

## 【0107】

実施例8

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに本発明の発光層ホスト化合物P-9を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。 30

## 【0108】

比較例5

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに上記PVKを用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。

## 【0109】

比較例6

実施例6の素子において、本発明の発光層ホスト化合物P-1の代わりに比較化合物J-1を用いた以外は実施例6と全く同様にして素子を作製する。 40

## 【0110】

素子評価

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400を用いて、直流電圧を各素子に印加し、発光させる。その輝度をトプコン社製輝度計BM-8を用い、発光波長と色度座標を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーパーマー11を用いて測定する。これらの数値をもとに、輝度換算法により外部量子効率を算出する。

## 【0111】

以上の結果を下の表にまとめる。

## 【0112】

10

20

30

40

50

【表1】

表1

発光素子	発光層		電子 輸送材	発光波長 (nm)	外部量子 効率
	ホスト	ゲスト			
実施例1	P-1	G-1	ET-1	486	9.1
実施例2	P-2	G-1	ET-1	486	9.5
実施例3	P-9	G-1	ET-1	486	8.5
実施例4	P-1	G-2	ET-1	474	8.3
実施例5	P-9	G-2	ET-1	474	8.9
比較例1	PVK	G-1	ET-1	486	3.2
比較例2	J-1	G-1	ET-1	486	4.5
比較例3	PVK	G-2	ET-1	474	2.1
比較例4	J-1	G-2	ET-1	474	3.3
実施例6	P-1	G-2	ET-2	474	8.8
実施例7	P-2	G-2	ET-2	474	9.1
実施例8	P-9	G-2	ET-2	474	8.1
比較例5	PVK	G-2	ET-2	474	3.7
比較例6	J-1	G-2	ET-2	474	4.9

## 【0113】

上記表から明らかなように、本発明のカルバゾール誘導体ポリマーを発光層ホスト材料に用いた素子は、従来のポリビニルカルバゾールもしくはポリビニル(ジアリール)カルバゾールを発光層ホスト材料に用いた素子より、青色～青緑色発光の外部量子効率が高い。すなわち、従来の青色～青緑色発光ホスト材料より好適である。

## 【0114】

## 【発明の効果】

本発明により、塗布工程を用いて、高い発光効率が可能な青色～青緑色発光素子を提供することができる。すなわち、本発明のカルバゾール誘導体は、前記ポリマーを合成するのに好適であり、このポリマーを発光層ホスト材料に用いた素子は、上記の優れた作用効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H 05 B 33/22

F I

H 05 B 33/22

H 05 B 33/22

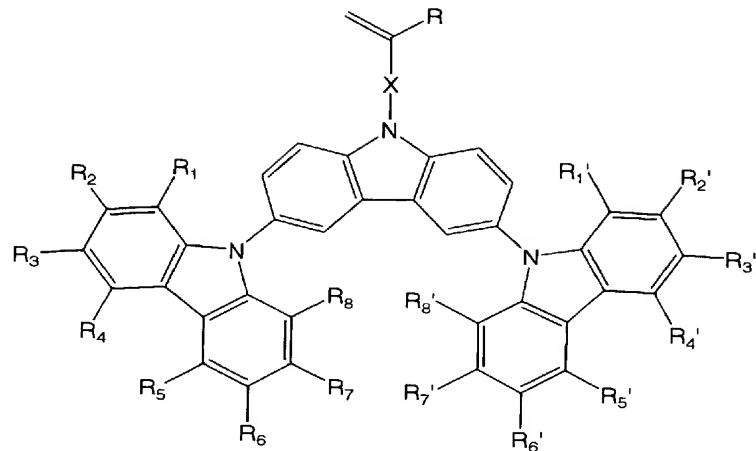
テーマコード (参考)

B

D

F ターム(参考) 4J100 AB02Q AG04Q AJ02Q AL02Q AM15Q AQ26P AS02Q BA29Q BC43Q BC48Q  
BC49Q BC73Q BC75Q BC79Q CA01 CA03 DA01 JA32

【要約の続き】



(一般式 (I)において、R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>' および R<sub>8</sub>' は同一であっても異なってもよく、水素原子または置換基を表す。Xは単結合もしくは二価の有機基を表す。)

【選択図】 なし

**DERWENT-ACC-NO:** 2004-206932

**DERWENT-WEEK:** 200420

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** New carbazole derivative for light converters  
and polymer used for light emitting element  
such as organic electroluminescent device

**INVENTOR:** OKADA H; WATANABE T

**PATENT-ASSIGNEE:** FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

**PRIORITY-DATA:** 2002JP-179094 (June 19, 2002)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2004018787 A	January 22, 2004	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL- DATE</b>
JP2004018787A	N/A	2002JP- 179094	June 19, 2002

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	H01L51/50 20060101
CIPS	C07D209/80 20060101

CIPS	C07D209/88 20060101
CIPS	C08F26/12 20060101
CIPS	C09K11/06 20060101
CIPS	H05B33/14 20060101
CIPS	H05B33/22 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2004018787 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Carbazole derivative (I) is new.

DESCRIPTION - A carbazole derivative of formula (I) is new.

R,R1-R8 and R1'-R8' = hydrogen or substituent; and

X = single bond or divalent organic group.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) polymer, which has repeating unit of formula (II); and

(2) light emitting element. The element has organic layers containing the light emitting layer between pair of electrodes. At least one layer of the light emitting element contains the polymer which has repeating unit (II).

USE - As monomer for polymer (claimed) used as host material in light-emitting layer of light-emitting element (claimed) such as organic electroluminescent device, and for light converters, electrophotographic devices, thermochromic devices and optical memory devices.

ADVANTAGE - The polymer of carbazole derivative used as host

material in light-emitting layer, provides blue-blue-green color phosphor of organic electroluminescent device and enables to perform triplet light emission. The polymer of carbazole derivative improves luminous efficiency of light-emitting element.

## **EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

### **ORGANIC CHEMISTRY**

Preparation: Ortho xylene (100 mL), 3,6-dibromo carbazole (in g) (35), carbazole (36.1), acetic acid palladium (1.3), tris tertiary butyl phosphine (4.3 mL) and rubidium carbonate (150) are reacted at 120 degrees C for 8 hours. The product is purified, recrystallized and a white solid (A) (5.2) of formula (IV) with yield of 10% is obtained.

The white solid (A) (4.8) is dissolved in 1,2-dichloroethane (28 mL). Potassium hydroxide (4.4), potassium carbonate (3.5) and tetrabutyl ammonium bromide (0.3) are added and stirred at 60-70 degrees C for 6 hours. The contents are filtered and added with methylene chloride (60 mL) and deionized water (5 mL). The resulting solution is extracted and the organic layer is dried. The dried organic liquid is concentrated and a white solid (B) (1.6) of formula (V) with yield of 30% is obtained.

The white solid (B) (1.6) is recirculated in which isopropyl alcohol (20 mL), potassium hydroxide (11) and hydroquinone (0.01) are dissolved for 6 hours. Isopropyl alcohol is evaporated and the solution is concentrated, extracted, recrystallized and white crystals of carbazole derivative (Ia) (0.9) are obtained with yield of 60%.

### **SPECIFIC COMPOUNDS**

20 carbazole derivative compounds such as (Ia) are disclosed.

Carbazole derivative (Ia) and azobisisobutyronitrile were dissolved in toluene (3 mL) and reacted at 70-80 degrees C for 6 hours. The reaction mixture was poured into methanol (200 mL), and a white

solid was reprecipitated. The white solid was further dissolved in toluene, filtered and reprecipitated. The solid was vacuum-dried at 70-80 degrees C and a polymer (P-1) of formula (VII) was obtained. The polymer (P-1) had weight average molecular weight of 15000 and number average molecular weight of 45000.

A transparent substrate consisting of film of indium tin oxide (ITO) on glass substrate, was prepared. The transparent substrate was etched, washed and coated with Baytron P PEDOT-PSS solution polyethylene dioxythiophene polystyrene sulfonic acid solution of hole carrying layer. The coated substrate was vacuum dried at 100 degrees C for 1 hour, and coated film of thickness of 50 nm was obtained. The polymer (P-1) (20 mg), compound of formula (VIII) (1 mg) and electronic transportation material of formula (IX) (6 mg) were dissolved in 1,2-dichloroethane (2.5 g). The solution was coated on the substrate and a film with thickness of 170 nm was obtained. The substrate was further coated with lithium fluoride film with thickness of 1 nm, and aluminum film with thickness of 200 nm and light emitting element was produced. The produced light emitting device was sealed within a dry glove box. The device had light-emitting wavelength of 486 nm and chromaticity of 9.1.

**TITLE-TERMS:** NEW CARBAZOLE DERIVATIVE LIGHT  
CONVERTER POLYMER EMIT ELEMENT  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

**DERWENT-CLASS:** E13 L03 U11 U14 X26

**CPI-CODES:** E05-E01; E06-D13; E07-H04; L03-G05F;

**EPI-CODES:** U11-A15B; U14-J;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code D011 D019 D022 D029 E100 E199 H1 H142 H181 H2 H203 H7 H713 H721 M210 M212 M273 M281 M320 M412 M513 M520 M530 M540 M710 Q110 Q454 Q613 Specific Compounds RAD5UM Registry Numbers 849022

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code D011 D019 D022 D029 E100 E199 G013 G100 H1 H143 H2 H203 H7 H715 H721 M210 M212 M240 M281 M320 M412 M513 M520 M531 M540 M710 Q110 Q454 Q613 Specific Compounds RAD5UN Registry Numbers 849023

Chemical Indexing M3 \*03\* Fragmentation Code D011 D019 D022 D029 E100 E199 H1 H142 H181 H2 H203 H7 H713 H721 M210 M212 M214 M233 M240 M273 M281 M283 M320 M412 M513 M520 M530 M540 M710 Q110 Q454 Q613 Specific Compounds RAD5UU Registry Numbers 849030

Chemical Indexing M3 \*04\* Fragmentation Code B614 B720 B744 B831 B832 B833 D010 D011 D019 D020 D021 D022 D023 D024 D025 D029 D040 D049 E100 E199 F010 F019 F020 F021 F029 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H1 H100 H101 H142 H143 H181 H2 H202 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H581 H7 H713 H715 H721 H722 H723 H731 J581 J582 J583 L640 M112 M114 M115 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126

M129 M132 M141 M149 M150 M210 M211  
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M250 M262 M272 M273 M280  
M281 M282 M283 M312 M313 M314 M315  
M316 M320 M321 M331 M333 M340 M342  
M349 M351 M361 M372 M373 M381 M383  
M391 M411 M412 M513 M520 M521 M522  
M523 M530 M531 M532 M533 M540 M541  
M542 M543 M710 Q110 Q454 Q613  
Markush Compounds 012195101

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-082703

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-164112